

COMPLÉMENT A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE TEIN- TURE DE LA SOIE A L'ACÉTATE

DISSERTATION INAUGURALE

présentée à la faculté de philosophie de l'Université de Bâle pour
l'obtention du grade de docteur en philosophie

par

GEORGES FARINE

de Courroux (Jura bernois)

IMPR. E. BIRKHÆUSER & C^{IE}, BÂLE
1928

COMPLÉMENT A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE TEIN- TURE DE LA SOIE A L'ACÉTATE

DISSERTATION INAUGURALE

présentée à la faculté de philosophie de l'Université de Bâle pour
l'obtention du grade de docteur en philosophie

par

GEORGES FARINE

de Courroux (Jura bernois)

IMPR. E. BIRKHÄUSER & C^{IE}, BÂLE
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und *A. Schmid*.

Basel, den 8. Juni 1928.

Der Dekan:

A. L. Bernoulli.



Sonderabdruck aus *Helvetica Chimica Acta*, Volumen XI
Fasciculus Quintus.

Complément à l'étude du phénomène de teinture de la soie à l'acétate.

Ce travail est une étude théorique du phénomène de teinture avec les colorants insolubles dans l'eau, phénomène bien connu et appliqué industriellement avec grand succès. Il va sans dire que dans ce cas il est impossible de tirer des conclusions du coefficient de partage colorant-fibre dans un milieu aqueux, car la solubilité du colorant en question est trop minime.

Ce chapitre délicat du phénomène de teinture n'a été qu'esquissé dans le travail de V. Kartaschoff¹⁾. C'est ce problème que nous avons essayé de résoudre par une recherche et une étude plus approfondie des facteurs auxquels doit satisfaire le colorant pour posséder la faculté de teindre la soie à l'acétate de cellulose.

Depuis la publication du travail de V. Kartaschoff une série d'importants travaux et de brevets ont été publiés. Nous en donnerons ici un court aperçu.

Nous classerons les publications de la manière suivante:

- I. Teinture avec les colorants insolubles.
- II. Influence du groupe sur l'affinité.
- III. Méthodes spéciales et adjonctions au bain de teinture pour augmenter l'affinité du colorant.

I. Teinture avec les colorants insolubles.

D'après Leitch²⁾ on emploie à cet effet des bases nitrées, légèrement solubles dans l'eau comme 3,5-dinitro-p-toluidine, 2,6-dinitro-p-chloraniline, ou bien les dérivés azoïques de composition: nitroarylamine $\longrightarrow$ amine $\longrightarrow$ amine, la première composante pouvant être la p-nitraniline, l'o-nitraniline, la 2,4-dinitraniline, la 2,5-dinitro- α -naphtylamine, la composante intermédiaire formée par l'aniline, la m-toluidine, l' α -naphtylamine, etc., et à la fin de la chaîne la m-phénylène-diamine, la m-toluidine, etc. Mais ces colorants ne doivent pas contenir de groupe sulfonique³⁾. Les dérivés du pyrazolone, par leur excellente solidité à la lumière, sont employés avec succès pour obtenir les jaunes et les oranges, par exemple d'après Ciba⁴⁾ on obtient un jaune solide en copulant l'aniline diazotée au 1-(2-chlor)-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Dans la série des colorants dérivant de l'anthraquinone de nouveaux produits ont pu être utilisés pour la teinture de la soie à l'acétate.

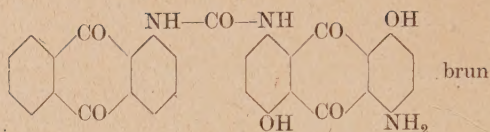
Ainsi d'après *British Dyestuffs Corp.*⁵⁾ on emploie les uréthanes pour l'obtention des nuances brun et gris d'acier, uréthanes obtenus par exemple en condensant la di-amino-anthrarufine avec l' α -anthraquinoyl-uréthane:

¹⁾ Helv. 9, 168 (1926).

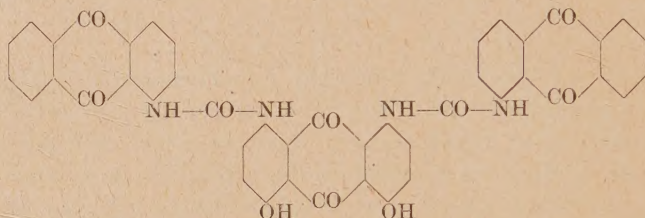
²⁾ E. P. 261822, et *British Dyestuffs Corp.* E. P. 270428.

³⁾ Burgess Ledvard, E. P. 190313; I. G. Farbenindustrie, D. R. P. A. 1. 28045.

⁴⁾ E. P. 256205. ⁵⁾ E. P. 248858.



A partir de la diamino-chrysazine et l' α -anthraquinoyl-uréthane on obtient un colorant de constitution suivante donnant un gris:¹⁾



D'après *Scottish Dyes Ltd.*²⁾ on obtient des colorants pour la soie à l'acétate en condensant les dérivés halogénés de l'anthraquinone comme la 3-chloro-1-bromo-2-aminoanthraquinone avec les amines comme l'aniline, la p-toluidine, etc. (la demande de brevet de la *I. G. Farbenindustrie*³⁾ se rapproche beaucoup des brevets anglais⁴⁾ et ne présente rien de neuf).

Enfin les produits suivants sont proposés pour la teinture:

British Dyestuffs Corp. les anthraquinoyl-iminoanthrones⁵⁾
les anthraquinones-acridones⁶⁾,

British Alizarine Co. les anthrapyridones⁷⁾
les nitro-acridines⁸⁾.

I. G. Farbenindustrie les amino-benzanthrones, les acridones et leurs produits de substitution ainsi que les dérivés d'anthraquinone contenant le groupe hydroxylamine⁹⁾.

Quoique compliquée la teinture par développement est employée surtout pour l'obtention des nuances foncées et des noirs. Dans ce but *Clavel*¹⁰⁾ emploie la base du noir diphenyle et développe. Le brevet de la *Silver Springs Bleaching Co.*¹¹⁾ et celui de la *British Celanese Co.*¹²⁾ sont analogues.

*Ciba*¹³⁾ teint la soie avec les colorants monoazoïques contenant un groupe amine, diazote et copule avec les dérivés alcoylés ou aralcoylés de l' α -naphtylamine afin d'obtenir des nuances vertes, bleues violettes, noires. *I. G. Farbenindustrie*¹⁴⁾ oxyde la soie contenant une arylamine (à comparer au travail de *V. Kartaschoff*¹⁵⁾ qui obtient un brun par lente oxydation de la dianisidine) avec de l'eau oxygénée p. ex. en présence d'ammoniaque, ou bien teint la soie à chaud dans un bain contenant une amine diazotable, le nitrite et le produit à copuler et finit par développer le colorant, après traitement dans un bain acide¹⁶⁾.

¹⁾ Voir *Truttvin*, *Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe* 1920, p. 299.

²⁾ E. P. 278417.

⁶⁾ E. P. 268923.

³⁾ D. R. P. A. F. 59387.

⁷⁾ E. P. 263946.

⁴⁾ E. P. 219349 et E. P. 211720.

⁸⁾ E. P. 275752.

⁵⁾ E. P. 257353.

⁹⁾ D. R. P. A. B. 114442.

¹⁰⁾ E. P. 194840, 204177, 204179 bleu et noir de dianisidine.

¹¹⁾ E. P. 258699.

¹³⁾ E. P. 231455.

¹²⁾ E. P. 256962.

¹⁴⁾ U. S. P. 1615242.

¹⁵⁾ *Helv.* 8, 941 (1925).

¹⁶⁾ D. R. P. A. A. 43128 et A. 45332 ainsi que le Pli Cacheté 2505; *Pokorny*, *J. Soc. Dyers Colourists* 42, 347 (1926).

Voir encore le brevet *Burgess Ledvard Co.*¹⁾.

La formation de colorants insolubles directement par synthèse au sein même de la fibre a été faite par *Knecht*²⁾ et par *Pokorny*³⁾. Très intéressante est la formation du rouge para, ainsi que la lente transformation du rouge en bleu de toluène.

II. Influence du groupe.

Par introduction d'un groupe dans le complexe du colorant, on arrive à faciliter la teinture p. ex. dans le cas des Ionamines la pulvérisation onéreuse peut être supprimée; par le choix judicieux d'un groupe le colorant acquiert de l'affinité, tandis que son isomère n'en possède aucune. Les brevets ci-après ayant trait à ces méthodes donneront un bref aperçu des résultats obtenus.

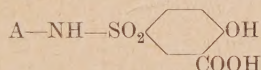
Le brevet classique des Ionamines de *Green-Saunders*⁴⁾ a été le point de départ d'une série de brevets analogues. *I. G. Farbenindustrie* teint avec les complexes bisulfite-formaldéhyde des colorants azoïques contenant un groupe amine primaire⁵⁾; *B. A. S. F.* utilise à cet effet les dérivés bisulfittiques des colorants azoïques insolubles ou peu solubles⁶⁾. Ces colorants sont teints avec addition d'un acide qui détruit le complexe primaire et libère la base⁷⁾.

*Sandoz*⁸⁾ emploie les éthers-sels du glycol ou de la glycérine, *Meister, Lucius und Brüning*⁹⁾ les glycérides des bases aromatiques. Mais le mécanisme de la réaction est partout le même.

Les colorants contenant le groupe mono-éthanol-amine ($\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) ont la propriété d'après *B. A. S. F.*¹⁰⁾ de teindre la soie à l'acétate de cellulose, ainsi p. ex. diazo-p-nitraniline $\rightarrow$ monoéthanol-anilinéacétate (orange), diazo-p-nitraniline $\rightarrow$ monoéthanol-m-toluidine (écarlate). (Ils ne doivent pas contenir de groupe sulfonique.)

Une bonne affinité est remarquée chez les dérivés acidylamino-anthraquinones p. ex. 1-propion-amino-anthraquinone (jaune-verdâtre) 1,4-bis-propion-méthylamino-anthraquinone (rouge) etc.¹¹⁾

Il est connu que certains colorants contenant le groupe carboxyle (*British Dyestuffs Corp.*)¹²⁾ ont la propriété de teindre la soie acétylée, p. ex. Jaune Khaky WN (*British Dyestuffs Corp.*), Orange d'Alizarine M (*British Dyestuffs Corp.*)¹³⁾. Les dérivés de l'antraquinone obtenus par condensation d'une amine avec le sulfochlorure de l'acide salicylique suivent aussi cette règle¹⁴⁾. Ex.:



D'après les travaux de *R. Clavel* et *T. Stanitz*¹⁵⁾ les colorants contenant le groupe sulfonique ne possèdent qu'une minime affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

¹⁾ E. P. 193646.

²⁾ J. Soc. Dyers Colourists **41**, 97 (1925).

³⁾ J. Soc. Dyers Colourists **42**, 345 (1926).

⁴⁾ E. P. 200873 et J. Soc. Dyers Colourists **39**, 10 (1923).

⁵⁾ D. R. P. 432100. ⁶⁾ E. P. 204280.

⁷⁾ *British Dyestuffs Corp.*, E. P. 252922, acides aminoanthraquinone-oméga-sulfoniques; *Grasselli*, U. S. P. 1609702.

⁸⁾ E. P. 245758.

⁹⁾ E. P. 232599.

¹⁰⁾ E. P. 251155.

¹¹⁾ *I. G. Farbenindustrie* D. R. P. 433349 hydrazones.

¹²⁾ E. P. 202157.

¹³⁾ *Sanderson*, J. Soc. Dyers Colourists **37**, 163 (1922); *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. A. C. 37072, acides carboxyliques dérivant de l' α -naphtylamine.

¹⁴⁾ *British Dyestuffs Corp.*, E. P. 201610.

¹⁵⁾ Rev. Gén. Mat. Col. **28**, 145, 167 (1923); **29**, 94, 161, 222 (1925).

Or, ici nous constaterons une exception à cette règle. Au brevet de *H. Frank* de la *British Dyestuff Corp.*¹⁾ qui emploie les dérivés obtenus par la copulation de l'acide p-nitraniline-o-sulfonique diazoté, succède tout une série de brevets concernant les colorants contenant le groupe sulfonique et possédant de l'affinité pour la soie à l'acétate. D'après *Grasselli*²⁾ on emploie les acides nitroaryl-azodiéthylaniline-m-sulfoniques, dans lesquels le noyau nitré ne doit pas être sulfoné. *Bayer*³⁾ prépare les colorants azoïques dérivant de l'acide 2,6-dinitraniline-4-sulfonique.

I. G. Farbenindustrie emploie l'acide sulfanilique⁴⁾, par exemple:

Acide sulfanilique $\rightarrow$ phénol $\leftarrow$ m-phénylendiamine (jaune); l'acide diphenylamino-monosulfonique⁵⁾; les acides 2,8-naphtylamino- ou 2,8-naphtol-sulfoniques⁶⁾, etc.

Les acides aminanthraquinone-2-sulfoniques possèdent également de l'affinité pour l'acétate de cellulose⁷⁾.

En général, l'affinité de ces produits n'entre pas en ligne de compte pour une application industrielle, ils présentent néanmoins au point de vue théorique un grand intérêt.

*Hall*⁸⁾ a cherché à élucider la fonction du groupe sulfonique, arsénique, antimonique et carboxylique. Les résultats obtenus démontrent que l'affinité pour la soie à l'acétate de cellulose du colorant contenant le groupe désigné augmente dans l'ordre suivant: sulfonique, arsénique, antimonique, carboxylique. Les colorants préparés par l'auteur ne possèdent pas d'importance technique, mais il ne serait pas impossible de préparer des produits de valeur industrielle.

Kartaschoff a démontré que le groupe sulfonique à l'état libre⁹⁾ présente plus d'affinité que lorsqu'il a été salifié. La *British Dyestuffs Corp.* va plus loin¹⁰⁾ et transforme le groupe sulfonique en groupe sulfaminique par traitement au pentachlorure de phosphore et à l'ammoniaque. Ainsi: 1-naphtol-3,8-disulfamide $\rightarrow$ diazoaniline permet d'obtenir un rouge-orange, etc.¹¹⁾

III. Adjonction au bain de teinture.

Il a été remarqué que l'addition de certains produits au bain de teinture ou un traitement préliminaire de la soie favorise et accélère la montée du colorant. Ainsi on emploie l'acétine, les éthers-sels et l'acide glycolique, les chlorhydrines, etc. pour gonfler la soie avant la teinture¹²⁾.

Par addition de produits dans le bain de teinture même on arrive à supprimer les traitements préalables. Dans ce but *Clavel* emploie¹³⁾ les chlorures de magnésium, de zinc, d'étain, etc.; *B. A. S. F.*¹⁴⁾ le crésylphosphate de sodium, etc.; *Geigy*¹⁵⁾ les acides aromatiques sulfonés ou carboxylés; *Gillet fils*¹⁶⁾, *British Celanese*¹⁷⁾ les acides sulfuric-nolés; *Bayer*¹⁸⁾, *British Dyestuffs Corp.*¹⁹⁾ les produits de condensation naphthaline

¹⁾ E. P. 226948.

³⁾ D. R. P. 417176.

²⁾ U. S. P. 1599748.

⁴⁾ E. P. 258611.

⁵⁾ D. R. P. 441325.

⁶⁾ E. P. 245790; D. R. P. A. J. 27214; D. R. P. A. F. 57757, 57758, 58042.

⁷⁾ D. R. P. 433236; *Meister, Lucius und Brüning*, Br. f. 291808.

⁸⁾ J. Textile Inst. **17**, 104 (1926).

⁹⁾ loc. cit. p. 165.

¹⁰⁾ E. P. 257654.

¹¹⁾ *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 420017, 436818; acides sulfaminiques des aminanthraquinones, D. R. P. 434980.

¹²⁾ *Haller-Rupert*, Leipzig Monats. **40**, 353, 399 (1925).

¹³⁾ D. R. P. A. C. 32131.

¹⁵⁾ E. P. 231897.

¹⁴⁾ D. R. P. 415681.

¹⁶⁾ E. P. 570254.

¹⁷⁾ E. P. 227183.

¹⁸⁾ E. P. 215373; D. R. P. 439004, 445979, 438323.

¹⁹⁾ U. S. P. 1616103.

formaldéhyde sulfonés et neutralisés à l'ammoniaque, etc.; *I. G. Farbenindustrie*¹⁾ les acides naphténiques, le réactif de Twitchell, etc.; crésylate de sodium²⁾, résorcine pour impression³⁾).

Le „mordant pour la soie à l'acétate“ de la *I. G. Farbenindustrie*, qui n'est que du phénolate de sodium, a une excellente influence. Les rhodanates amélioreraient également la solidité au frottement pour les colorants basiques⁴⁾).

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Nous nous sommes spécialement proposé dans ce travail une étude systématique du pouvoir colorant des dérivés anthraquinoniques insolubles dans l'eau sur l'acétate de cellulose.

Chacun se souvient des travaux de *K. H. Meyer*⁵⁾ et de *V. Kartaschoff*⁶⁾ et des conclusions qu'ils tirent de leurs expériences de teinture. Ils considèrent le phénomène de teinture de la soie à l'acétate comme une solubilisation et le résultat comme une solution solide, non dans le sens que lui donne *van 't Hoff*, mais dans celui que nous entendons communément par ce terme.

*O. N. Witt*⁷⁾ a été le premier à expliquer le phénomène de teinture comme une solution solide, car de nombreuses particularités (p. ex. le comportement de la soie teinte à la fuchsine vis-à-vis de l'alcool absolu) ont poussé l'auteur à se demander s'il n'existait pas à côté des deux théories de teinture alors en vogue (mécanique et chimique) une troisième, libre celle-ci de reproches justifiés.

Ceci est en effet le cas quand on considère le phénomène de teinture comme une solubilisation.

Récemment *Green, J. Baddiley* et *K. H. Meyer* sont venus appuyer par leurs travaux les conclusions de *Witt*.

a) *générales*: toute l'explication du phénomène reposant sur le problème de solubilité, il était intéressant de rechercher quelle idée *Witt* se faisait de la solubilité au moment où il émit sa théorie. Comment se représentait-il ce phénomène qui jusqu'à nos jours a retenu l'attention de nombreux physico-chimistes et qui dans sa complication est encore resté pour ainsi dire inexplicable?

Après avoir exposé sa théorie de la solution solide, *Witt* dit expressément (p. 373): „Il est naturellement nécessaire d'élargir le sens habituel de la solution (actions mutuelles entre corps solides et liquides) et d'admettre que dans certaines conditions un corps solide (colorant) peut être dissous par un autre corps solide (fibre)... D'abord j'attire l'attention sur le fait que l'explication du phénomène de solution est loin

¹⁾ U. S. P. 1610961.

²⁾ D. R. P. 441 327.

³⁾ D. R. P. 438 379, 389 401, 493 144.

⁴⁾ *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 44901.

⁵⁾ *Meliand's Textilberichte*, octobre 1925.

⁶⁾ *Helv.* 8, 928 (1925); 9, 152 (1926).

⁷⁾ *O. N. Witt*, *Chem. Technolog. der Gespinnstfaser*, p. 366, *Vieweg*, Braunschweig; *Färberztg.*, Heft 1 (1890/91).

d'être identique avec la soi-disante théorie mécanique de la teinture. On peut admettre sans contradiction que chaque phénomène de dissolution est un processus *chimique*. On pourra appeler une solution de n'importe quel genre une des combinaisons moléculaires à proportions indéterminées, en opposition aux combinaisons chimiques, qui obéissent dans leur formation à la loi des proportions multiples."

Il a également prévu le cas que lorsque le solvant, (p. ex. eau) et la matière dissoute (colorant) se trouveront en présence d'un deuxième dissolvant (fibre), il y aura nécessairement lutte entre les deux dissolvants pour le partage de la matière dissoute, lutte réglée par les affinités chimiques et qui conduira à un équilibre d'extraction précisé par la loi de *Henry* (coefficient de partage).

Par la suite, *P. Walden* dans une série de travaux très minutieux¹⁾ a complété et approfondi les données relatives à la solubilité dans ses phénomènes secondaires²⁾. De même que *Witt*, il considère le phénomène de la solubilité comme une action chimique, puisqu'elle a lieu avec effet calorifique, changement de densité, de tension superficielle, de frottement interne, de pouvoir rotatoire, etc. Ce seront des forces chimiques, la nature de la parenté, de l'affinité qui détermineront le degré spécifique de solubilité. Théoriquement il n'y a aucun dissolvant indifférent et aucune matière à dissoudre indifférente.

P. Walden divise les actions chimiques qui peuvent surgir dans la dissolution et qui concernent aussi bien le solvant que la matière dissoute en trois classes différentes:

1. dépolymérisation des molécules.
2. dissociation électrolytique (formation d'ions).
3. association des molécules dissoutes et dissolvantes.

D'autres théories tenant compte de l'électroaffinité des ions en présence, de la formation d'hydrates, de la constante diélectrique, du facteur d'association, ont essayé de dresser des lois générales pour le phénomène de la solubilité, sans arriver toutefois à des résultats satisfaisants.

b) *en particulier*: dans le présent travail, nous avons à examiner systématiquement une série de colorants insolubles dans l'eau, différant beaucoup par leurs propriétés tinctoriales (toujours dans le cas particulier de la soie à l'acétate) et à même de nous fournir des points d'appui pour formuler avec plus de précision l'action de certains groupes dans la molécule quant à la solubilité.

*V. Kartaschoff*³⁾ dans son travail dit au sujet des colorants insolubles: „L'affinité dans ce cas est très difficile à prédire. Le coefficient de partage

¹⁾ *P. Walden*, Z. physikal. Ch. **46**, 103 (1903); **54**, 129 (1906); **55**, 207, 281, 321, 683 (1906).

²⁾ *Viktor Rothmund*, Handb. d. angew. phys. Chem. Bd. 7 (1907).

³⁾ Loc. cit. p. 168.

(eau-colorant-soie à l'acétate) ne pouvant être utilisé, la solubilité seule du colorant ne donne pas de preuves certaines". Et plus loin: „Le degré de solubilité dans les solvants organiques ne permet pas de juger avec certitude de l'affinité du colorant, il donne tout au plus un résultat très approché"¹⁾. Et enfin: „on remarque que l'affinité est en fonction rapprochée de la solubilité. Nous avons déjà mentionné que ce n'est pas une règle générale, qu'il faut plutôt considérer l'individualité même du corps“.

Devant ces faits incertains et ces suppositions, une étude systématique de colorants insolubles s'imposait. Nous avons choisi les dérivés de l'anthraquinone, partant du dérivé monosubstitué le plus simple, introduisant successivement d'autres groupes, augmentant la grosseur de la molécule, déterminant parallèlement la solubilité et le pouvoir tinctorial (coefficient de partage). Toutes les déterminations quantitatives furent exécutées par dosage colorimétrique, en nous servant du colorimètre de *Burker* de la maison *Leitz* à Wetzlar. Nous avons employé comme solvant l'alcool éthylique absolu.

Nous devons anticiper sur les conclusions de ce travail pour dire que la principale difficulté — nous n'avons pu la résoudre à notre entière satisfaction — a été le dosage colorimétrique. Le fait que les solutions alcooliques avec un minimum de substance étaient profondément colorées augmentait colorimétriquement les erreurs minimales quoique inévitables des pesées de la substance pour la préparation des solutions standards. En ajoutant les 5% d'erreur que fournit tout travail colorimétrique, on peut juger jusqu'à quel degré l'exactitude nous fut possible. Cet inconvénient inattendu nous a empêché de porter un jugement absolu sur les dérivés qui différaient peu dans leur solubilité.

Nous avons essayé 8 colorimètres de systèmes différents pour arriver à une précision parfaite, mais il faut dire que les résultats obtenus ne sont que relatifs, c'est-à-dire que nous avons partout une erreur constante. Pour, si possible, la diminuer, toutes les déterminations ont été faites avec le même colorimètre (*Burker*) et exactement dans les mêmes conditions. Etant donné que nous nous basons sur une différence entre deux mesures, celle-ci peut-être considérée comme exacte, tandis que la valeur absolue (en mgr.) contient une erreur constante.

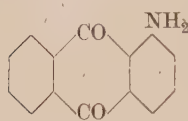
Les méthodes titrimétriques ont le désavantage de n'être utilisables que pour une certaine catégorie de corps, ce qui nous enlèverait un jugement d'ensemble sur tous les corps examinés, la valeur de l'erreur relative variant avec la méthode employée. Les déterminations gravimétriques ne donnent aucun résultat satisfaisant, parce qu'à l'inconvénient des micro-pesées vient s'ajouter le grand danger de perte de substance par concentration de la solution, par sublimation du colorant, etc.

¹⁾ Loc. cit. p. 170.

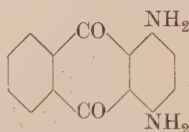
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les dérivés anthraquinoniques que nous avons examinés sont les suivants:

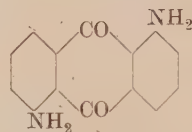
1. Les amino-anthraquinones



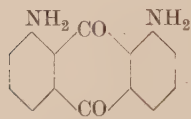
1-amino-



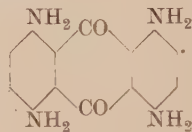
1,4-diamino-



1,5-diamino-

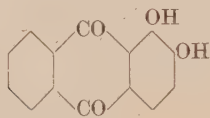


1,8-diamino-

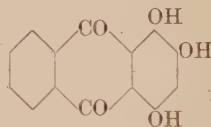


1,4,5,8-tétramino-

2. Les oxyanthraquinones

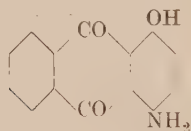


alizarine (1,2-dioxy-)

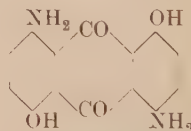


purpurine (1,2,4-trioxy-)

3. Les oxy-amino-anthraquinones

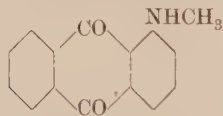


1-oxy-4-amino-

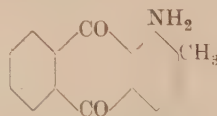


diamino-anthrarufine

4. Les méthylaminoanthraquinone et amino-méthyl-anthraquinone.

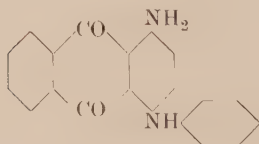


1-méthylamino-

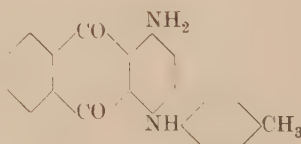


1-amino-2-méthyl-

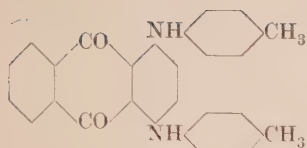
5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.



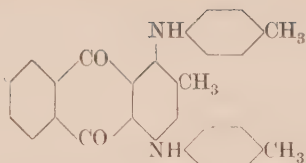
1-amino-4-anilido-



1-amino-4-p-toluido-



1,4-di-p-toluido-



1,4-di-p-toluido-2-méthyl-

Tous ces produits nous ont été fournis par les fabriques de produits chimiques „Société pour l'Industrie chimique à Bâle“ et „Sandoz“ à Bâle, que nous nous permettons de remercier bien sincèrement. Ils furent tous soumis avant l'emploi à une purification par cristallisation.

1. Détermination de la solubilité dans l'alcool absolu.

Il s'agissait avant tout de déterminer la solubilité de ces différents dérivés dans l'alcool (éthylrique) absolu, à la température de 60° C, température uniforme choisie également pour nos bains de teinture. Pour la détermination de la solubilité, nous avons procédé de la façon suivante:

Le colorant en excès en présence d'alcool absolu était mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant fermé par un tube de chlorure de calcium. Le ballon était ensuite plongé dans un thermostat. Le colorant était ainsi abandonné pendant 2—3 heures à l'action dissolvante de l'alcool absolu, en ayant soin par agitations successives d'opérer un bon mélange et d'obtenir une grande surface d'attaque. Pendant ce temps, la pipette qui devait servir à la prise d'essai de la solution saturée était placée dans le tube intérieur d'un soi-disant réfrigérant dans lequel circulait sous l'action d'une pompe hydraulique le liquide employé dans le thermostat, de sorte que la prise d'essai se faisait également à 60° C. L'extrémité de la pipette était munie d'un dispositif de filtrage devant éviter l'entrée de matière non dissoute dans le liquide à doser. La quantité de solution saturée et mesurée à 60° C était immédiatement diluée dans les proportions voulues permettant un bon dosage colorimétrique à la température ordinaire.

Cette méthode de détermination nous fournit des résultats très satisfaisants qui, malgré la dilution moyenne de l'ordre de 121, ne nous donnèrent aucune erreur supérieure à 3%. Tous les dosages furent exécutés par pipetage de 5 cm³ de la solution saturée. Le calcul de la solubilité tient compte naturellement du coefficient de dilatation de l'alcool¹⁾.

¹⁾ La formule employée dans le calcul de la correction à apporter pour compenser la dilatation de l'alcool est:

$$v_{t'} = \frac{v_t (1 + at' + bt'^2 \dots)}{(1 + at + bt^2 \dots)}$$

où $t = 60^\circ \text{C}$; $t' = 15^\circ \text{C}$; $v_t = 5 \text{ cm}^3$; $a = 0,00110$
(les autres termes peuvent être négligés).

Nous donnons ci-dessous le tableau des solubilités en grammes par litres. Chaque détermination repose sur deux essais successifs. Les résultats une fois corrigés en tenant compte de la dilatation de l'alcool, servent à trouver la valeur moyenne de la solubilité à 60° C.

Tableau des solubilités dans l'alcool éthylique abs.
(en grammes par litre).

Colorant	Valeurs non corrigées	Valeurs corrigées	Moyenne des résultats corrigés
<i>1. Les amino-anthr.</i>			
1-amino-	3,35	3,49	3,51
	3,37	3,52	
1,4-diamino-	5,35	5,59	5,54
	5,25	5,48	
1,5-diamino-	6,57	6,89	6,85
	6,51	6,82	
1,8-diamino-	6,41	6,72	6,82
	6,60	6,92	
1,4,5,8-tétramino-	1,75	1,84	1,84
	1,76	1,84	
<i>2. Les oxy-anthr.</i>			
Alizarine	3,51	3,67	3,70
	3,57	3,73	
Purpurine	3,43	3,58	3,61
	3,48	3,64	
<i>3. Les oxy-amino-anthr.</i>			
1-oxy-4-amino-	4,90	5,12	5,14
	4,94	5,16	
Diamino-anthrurufine	1,04	1,07	1,06
	1,03	1,06	
<i>4. Les amino-méthyl-anthr. et méthylamino-anthr.</i>			
1-méthylamino-anthr. . .	14,12	14,81	14,96
	14,41	15,11	
1-amino-2-méthyl-	5,51	5,76	5,83
	5,65	5,91	
<i>5. Les anilido- et toluido- anthr.</i>			
1-amino-4-anilido-anthr. .	6,25	6,52	6,57
	6,35	6,63	
1-amino-4-p-toluido- . . .	0,45	0,47	0,47
	0,45	0,47	
1,4-di-p-toluido-	0,34	0,35	0,34
	0,32	0,33	
1,4-di-p-toluido-2-méthyl-	2,16	2,26	2,25
	2,14	2,24	

Les dosages colorimétriques, grâce aux cuvettes de compensations, ne présentèrent aucune difficulté, excepté pour l'alizarine et la purpurine. Pour ces deux colorants les nuances obtenues différaient sensiblement de celle de la solution standard et même en diluant de manière à obtenir la même concentration, le ton virait au rouge-brun pour l'alizarine et au rose-brun pour la purpurine, ce qui excluait toute détermination colorimétrique exacte. Par l'addition à la solution alcoolique d'une goutte d'acide chlorhydrique conc. nous avons obtenu une teinte uniforme jaune-canari pour l'alizarine et brun-clair pour la purpurine pour la solution à doser et pour la solution standard, teintes qui avec l'emploi de filtres fournissent un dosage impeccable. On peut expliquer ce phénomène comme une action réciproque d'ions¹⁾ ou comme une action saturante par l'acide chlorhydrique des valences résiduelles libres du complexe moléculaire.

L'influence du groupe $-\text{CH}_3$ sur la solubilité apparaît très intéressante:

1-amino-anthr.	3,51	1-amino-2-méthyl-	5,60
1-amino-anthr.	3,51	1-amino-méthyl-	14,81
1,4-di-p-toluido-	0,34	1,4-di-p-toluido-2-méthyl-	2,15

Typique également le cas de la 1-amino-4-anilido-anthraquinone qui avec une molécule de cette grandeur montre cependant une solubilité bien supérieure à celle des dérivés de son groupe. (Voir les conclusions du présent travail.)

TEINTURE ET COEFFICIENT DE PARTAGE.

Pour la détermination des coefficients de partage nous avons suivi les prescriptions suivantes:

Les teintures furent exécutées dans des solutions alcooliques saturées à froid des colorants respectifs. La concentration initiale du bain était déterminée colorimétriquement et égale pour tous les essais concernant le même colorant. Seule la quantité de fibre variait proportionnellement suivant les essais. La soie à l'acétate provenant de la *British Celanese Co.* était teinte sans aucun traitement préalable et sans aucune adjonction au bain de teinture.

Les conditions de teinture furent conservées invariables pour tous les essais, c'est-à-dire flotte: 100 cm³; durée de la teinture: 2 heures dans un ballon plongeant dans un thermostat à 60° C, tout en évitant l'évaporation et l'humidité de l'air ambiant par réfrigérant et tube de chlorure de calcium. Ensuite chaque solution était dosée colorimétriquement après refroidissement et dilution désirés.

¹⁾ *Gustav F. Hüttig, Z. physikal. Ch. 87, 154 (1914).*

La constance manifeste des coefficients de partage du colorant entre l'alcool absolu et la soie à l'acétate nous prouve que :

1. les transformations moléculaires (association ou polymérisation) sont les mêmes dans les deux dissolvants fibre et alcool (voir les résultats de *Reinders* avec l'alcool amylique¹). Le fait de savoir si les solutions en question sont monomoléculaires ou polymérisées ne peut se déduire des mesures faites, quoique l'association des molécules de l'alcool éthylique permette de considérer ces solutions comme certainement polymérisées.

2. nous n'avons pas à faire à un phénomène d'adsorption, car l'emploi de la formule exponentielle est dans les différents cas examinés visiblement inapplicable. Et même l'application de cette formule dans nos essais ne serait pas un argument indiscutable pour l'adsorption, car la seule différence du complexe moléculaire dans les deux dissolvants en question (alcool, fibre) pourrait justifier l'emploi de la formule exponentielle (*Reinders*, loc. cit.).

La grandeur du coefficient de partage qui nous montre le rapport entre la solubilité des dissolvants en présence et qui est comme la conclusion du combat d'affinité que se livrent les deux dissolvants, devrait nous donner une mesure précise sur le pouvoir tinctorial des colorants examinés.

Nous nous permettrons de discuter plus amplement dans nos conclusions le rôle du coefficient de partage et les réserves qui s'imposent quant à son emploi.

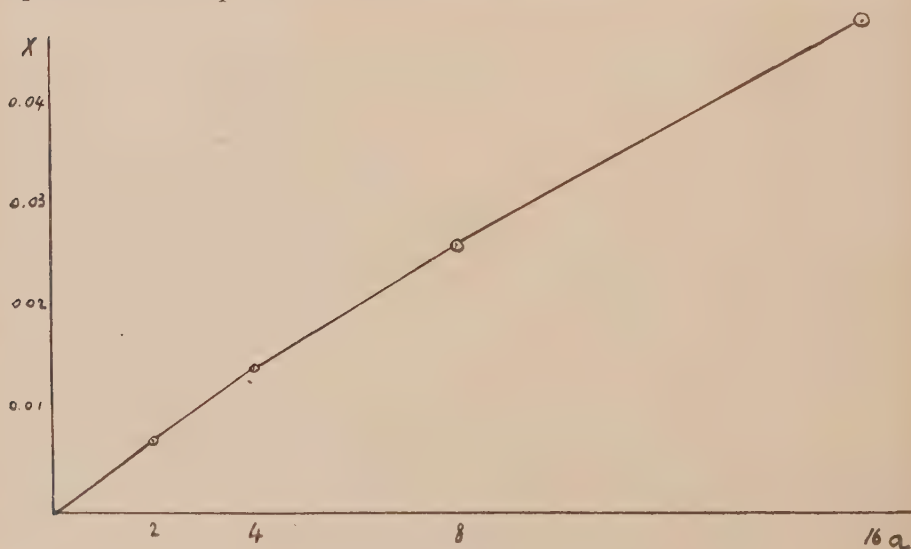


Fig. 1.

Coefficient de partage du 1-amino-anthraquinone.

¹) Koll. Z. 13, 96 (1913).

Les abréviations employées dans les tabelles ci-après ont la même signification que celles du travail de V. Kartaschoff, soit:

a	poids de la fibre
c_i	concentration initiale
c_f	„ finale
x	colorant dissout par la fibre
$\frac{x}{a}$	colorant dissout par gramme de fibre

$$K = \frac{a}{c_f} \text{ coefficient de partage}$$

1. Les amino-anthraquinones.

a	c_i	c_f	x	$\frac{x}{a}$	K
1-amino-anthraquinone:					
2	0,208	0,201	0,007	0,0035	0,0174
4	0,208	0,194	0,014	0,0035	0,0180
8	0,208	0,182	0,026	0,0032	0,0176
16	0,208	0,160	0,048	0,0030	0,0186
					$K = 0,0179$
1,4-diamino-anthraquinone:					
2	0,1043	0,0982	0,0061	0,0030	0,0307
4	0,1043	0,0940	0,0103	0,0026	0,0276
8	0,1043	0,0858	0,0185	0,0023	0,0270
16	0,1043	0,0733	0,0310	0,0019	0,0264
					$K = 0,0279$
1,5-diamino-anthraquinone:					
2	0,1244	0,1091	0,0153	0,0076	0,0696
4	0,1244	0,0999	0,0245	0,0061	0,0613
8	0,1244	0,0820	0,0424	0,0053	0,0646
16	0,1244	0,0588	0,0656	0,0041	0,0697
					$K = 0,0664$
1,8-diamino-anthraquinone:					
2	0,1801	0,1613	0,0188	0,0094	0,0583
4	0,1801	0,1469	0,0332	0,0083	0,0565
8	0,1801	0,1225	0,0576	0,0072	0,0588
16	0,1801	0,0953	0,0848	0,0053	0,0556
					$K = 0,0573$
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:					
2	0,0525	0,0446	0,0079	0,0039	0,0874
4	0,0525	0,0391	0,0134	0,0034	0,0869
8	0,0525	0,0301	0,0224	0,0028	0,0930
16	0,0525	0,0227	0,0298	0,0019	0,0837
					$K = 0,0877$

2. Les oxy-anthraquinones.

a	c_i	c_f	x	$\frac{x}{a}$	K
Alizarine:					
2	0,102	0,099	0,003	0,0015	0,0151
4	0,102	0,094	0,008	0,0020	0,0213
8	0,102	0,089	0,013	0,0016	0,0180
16	0,102	0,079	0,023	0,0014	0,0177
					$K = 0,0180$
Purpurine:					
2	0,0748	0,0719	0,0029	0,0015	0,0209
4	0,0748	0,0693	0,0055	0,0014	0,0202
8	0,0748	0,0645	0,0103	0,0013	0,0202
16	0,0748	0,0519	0,0229	0,0014	0,0269
					$K = 0,0220$

3. Les oxy-amino-anthraquinones.

a	c_i	c_f	x	$\frac{x}{a}$	K
1-oxy-4-amino-anthraquinone:					
2	0,0668	0,0648	0,0020	0,00100	0,0154
4	0,0668	0,0629	0,0039	0,00098	0,0155
8	0,0668	0,0568	0,0075	0,00093	0,0156
16	0,0668	0,0490	0,0145	0,00090	0,0172
					$K = 0,0159$
Diamino-anthrarufine:					
2	0,00641	0,00588	0,00053	0,00026	0,0442
4	0,00641	0,00548	0,00093	0,00024	0,0438
8	0,00641	0,00479	0,00162	0,00020	0,0418
16	0,00641	0,00389	0,00252	0,00016	0,0411
					$K = 0,0427$

4. Les méthylamino- et amino-méthyl-anthraquinone.

a	c_i	c_f	x	$\frac{x}{a}$	K
1-méthylamino-anthraquinone:					
2	0,1687	0,1609	0,0078	0,0039	0,0247
4	0,1687	0,1540	0,0147	0,0037	0,0240
8	0,1687	0,1405	0,0282	0,0035	0,0249
16	0,1687	0,1252	0,0435	0,0027	0,0216
					$K = 0,0238$
1-amino-2-méthyl-anthraquinone:					
2	0,0693	0,0659	0,0034	0,0017	0,0258
4	0,0693	0,0627	0,0066	0,0016	0,0261
8	0,0693	0,0568	0,0129	0,0015	0,0283
16	0,0693	0,0490	0,0200	0,0013	0,0265
					$K = 0,0267$

5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

a	c_i	c_f	x	$\frac{x}{a}$	K
1-amino-4-anilido-anthraquinone:					
2	0,231	0,220	0,011	0,0055	0,0250
4	0,231	0,210	0,021	0,0052	0,0248
8	0,231	0,192	0,039	0,0049	0,0255
16	0,231	0,166	0,063	0,0041	0,0252
					$K = 0,0251$
1-amino-4-p-toluido-anthraquinone:					
2	0,0071	0,0067	0,0004	0,00020	0,0299
4	0,0071	0,0064	0,0007	0,00018	0,0281
8	0,0071	0,0059	0,0012	0,00015	0,0254
16	0,0071	0,0052	0,0019	0,00012	0,0231
					$K = 0,0266$
1,4-di-p-toluido-anthraquinone:					
2	0,0038	0,0037	0,0001	0,00005	0,0135
4	0,0038	0,0036	0,0002	0,00005	0,0139
8	0,0038	0,0033	0,0005	0,00006	0,0182
16	0,0038	0,0030	0,0008	0,00005	0,0168
					$K = 0,0156$
1,4-di-p. toluido-2-méthyl-anthraquinone:					
2	0,0308	0,0290	0,0018	0,00090	0,0310
4	0,0308	0,0280	0,0028	0,00070	0,0250
8	0,0308	0,0256	0,0052	0,00065	0,0254
16	0,0308	0,0220	0,0088	0,00055	0,0250
					$K = 0,0266$

3. Détermination de la solubilité du colorant dans la soie à l'acétate.

V. Kartaschoff préparait le bain de teinture avec les colorants insolubles en dissolvant d'abord le colorant dans la quantité nécessaire d'alcool et versant ensuite la solution obtenue dans un litre d'eau bouillante. Le tout était maintenu au bouillon pour évaporer tout l'alcool en ayant soin de compléter enfin à un litre.

Nous avons quelque peu modifié cette méthode afin de nous faciliter la détermination des diverses mesures colorimétriques.

Nous avons procédé de la façon suivante:

Une certaine quantité de colorant (de 0,5—5 gr.) était traitée avec 200 cm³ d'eau distillée au moulin colloïdal pendant 24 heures, de façon à obtenir une suspension aussi fine que possible. Le tout était ensuite dilué à un litre et agité soigneusement pendant 10 minutes afin d'obtenir une suspension uniforme. 50 cm³ de la suspension servait à la détermination de la concentration initiale par la méthode suivante:

La suspension était évaporée à sec au bain-marie, pour éviter une sublimation du colorant. Le colorant une fois bien sec était dissous dans l'alcool éthylique absolu et la solution diluée pour permettre un bon dosage colorimétrique.

Le reste de la suspension servait pour les bains de teinture qui tous suivirent les prescriptions suivantes:

2 gr. de fibre teint dans 200 cm³ de la suspension pendant 2 heures au thermostat à 60° C.

Les conditions étaient les mêmes que pour la détermination des coefficients de partage, avec un seul dissolvant en présence: la fibre, l'eau jouant le rôle de dispersoïde pour le colorant. Celui-ci en outre n'agissait plus sous forme moléculaire, mais plutôt comme fines particules ou agrégats moléculaires. La teinture une fois terminée, une certaine quantité de suspension du bain de teinture était examinée colorimétriquement pour la détermination de la concentration finale en suivant la même méthode que pour la détermination de la concentration initiale. Trois mêmes bains étaient préparés simultanément pour chaque colorant afin de pouvoir comparer les résultats obtenus.

Par les chiffres des résultats ci-après, on peut remarquer que quelques cas montrent des anomalies tout à fait inattendues. Une étude microscopique de la fibre après teinture dans la suspension nous a amené aux considérations suivantes:

L'examen des teintes profondes nous présente une fibre uniformément teinte avec par-ci par-là quelques petits cristaux de colorants adhérant encore à la surface de la fibre. Par contre le cas de la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone explique la forte valeur obtenue pour notre détermination. La fibre après teinture est presque incolore et n'explique nullement la soi-disante grande solubilité du colorant. Un examen microscopique de la fibre nous la montre chargée superficiellement de particules de colorants y adhérant malgré le lavage préalable à l'eau courante. Ce fait fausse naturellement notre résultat, mais nous montre par contre le mécanisme de notre teinture. Contrairement à la théorie d'adsorption de *Georgievics* qui admet d'abord une solubilisation intérieure et ensuite seulement une adsorption du colorant, il y a dans notre cas d'abord précipitation superficielle des cristaux du colorant qui ensuite sont dissous par la fibre. Le pouvoir dissolvant de la fibre est indépendant de la concentration de la suspension comme nous le montrent les cas extrêmes des 1,4-di-p-toluido-anthraquinone et 1-méthyl-2-amino-anthraquinone.

Le degré de solubilité ne dépend pas de la grosseur de la particule, tout au plus la vitesse de dissolution peut en être influencée. Les cristaux de la 1-amino-4-anilido-anthraquinone sont du même ordre de grandeur que ceux de la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone et pourtant après teinture les cristaux de la première sont pour ainsi dire complètement

dissous par la fibre, tandis que ceux de la seconde sont encore intacts. Entre ces deux cas extrêmes viennent s'intercaler les autres colorants qui nous donnent des valeurs inexactes de solubilité sitôt que la quantité de colorant précipité sur la fibre est plus grande que le pouvoir dissolvant de cette dernière.

Au vu de cet examen microscopique, nous avons été forcé de conclure que cette méthode de détermination nous donnait en somme le résultat de deux phénomènes dépendant l'un de l'autre: la solubilité et la précipitation superficielle du colorant.

Nous donnons ci-après le résultat de nos mesures. Les concentrations sont calculées en grammes par 100 cm³.

c_i concentration initiale (grammes dans 100 cm³)

c_f „ finale

$a = c_i - c_f$ colorant dissous et précipité superficiellement ayant résisté à un lavage à l'eau courante, par gramme de fibre.

1. Les amino-anthraquinones.

c_i	c_f	$c_i - c_f$
1-amino-anthraquinone:		
0,473	0,238	0,235
0,473	0,248	0,224
0,473	0,241	0,232
		$a = 0,230$
1,4-diamino-anthraquinone:		
0,272	0,222	0,050
0,272	0,227	0,045
0,272	0,224	0,048
		$a = 0,048$
1,5-diamino-anthraquinone:		
0,234	0,125	0,109
0,234	0,119	0,115
0,234	0,126	0,108
		$a = 0,111$
1,8-diamino-anthraquinone:		
0,204	0,112	0,092
0,204	0,110	0,094
0,204	0,106	0,098
		$a = 0,095$
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:		
0,185	0,141	0,044
0,185	0,139	0,046
0,185	0,138	0,047
		$a = 0,046$

2. Les oxy-anthraquinones.

c_i	c_f	$c_i - c_f$
Alizarine:		
0,318	0,293	0,025
0,318	0,292	0,026
0,318	0,290	0,028
		$a = 0,026$
Purpurine:		
0,133	0,104	0,029
0,133	0,105	0,028
0,133	0,106	0,027
		$a = 0,028$

3. Les oxy-amino-anthraquinones.

c_i	c_f	$c_i - c_f$
1-oxy-4-amino-anthraquinone:		
0,152	0,096	0,056
0,152	0,102	0,050
0,152	0,101	0,051
		$a = 0,052$
diamino-anthrarufine:		
0,075	0,058	0,017
0,075	0,061	0,014
0,075	0,060	0,015
		$a = 0,015$

4. Les méthylamino-anthraquinone
et amino-méthyl-anthraquinone.

c_i	c_f	$c_i - c_f$
1-méthylamino-anthraquinone:		
0,471	0,330	0,141
0,471	0,333	0,138
0,471	0,359	0,112
		$a = 0,130$
1-amino-2-méthyl-anthraquinone:		
0,183	0,069	0,114
0,183	0,065	0,118
0,183	0,068	0,115
		$a = 0,116$

5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

c_i	c_f	$c_i - c_f$
1-amino-4-anilido-anthraquinone:		
0,098	0,066	0,032
0,098	0,065	0,033
0,098	0,063	0,035
		$a = 0,033$
1-amino-4-p-toluido-anthraquinone:		
0,178	0,071	0,107
0,178	0,053	0,125
0,178	0,056	0,122
		$a = 0,118$
1,4-di-p-toluido-anthraquinone:		
0,0693	0,0650	0,0043
0,0693	0,0652	0,0041
0,0693	0,0650	0,0043
		$a = 0,0043$
1,4-di-p-toluido-2-méthyl-anthraquinone:		
0,076	0,056	0,020
0,076	0,054	0,022
0,076	0,055	0,021
		$a = 0,021$

Pour séparer ces deux actions (solubilité et précipitation superficielle) et nous permettre de déterminer d'une façon précise et satisfaisante la solubilité du colorant dans la soie à l'acétate, nous avons traité cette dernière de la manière suivante:

Les fibres teintes dans la suspension aqueuse du colorant furent soumises à un savonnage identique (1 gr. de savon au litre à 40° C) et successif pour éliminer tout colorant autre que celui dissous dans la fibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la fibre ne montra plus de perte de colorant dans le bain. Après un lavage minutieux à l'eau distillée (40-50° C) pour enlever toutes les traces de savon, la soie à l'acétate était séchée à l'étuve à 80° C. Ensuite 1 gr. de la fibre ainsi traitée et qui ne contenait plus que le colorant vraiment dissous par celle-ci, était dissous dans 100 cm³ d'acétone. La solution acétonique était ensuite dosée colorimétriquement, en ayant soin de préparer une solution standard acétonique avec même concentration en acétate de cellulose.

La solubilité de chaque colorant repose sur le dosage de trois essais simultanés et on pourra juger d'après les chiffres ci-après de l'importance de la précipitation superficielle dans les cas en question.

Solubilité des colorants dans 1 gr. de soie à l'acétate après savonnage.
(dosage acétonique de la solution.)

1. *Les amino-anthraquinones.*

1-amino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,007955 \\ c_2 &= 0,008434 \\ c_3 &= 0,008951 \\ \underline{c_s} &= 0,008446 \end{aligned}$$

1,4-diamino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,01309 \\ c_2 &= 0,01340 \\ c_3 &= 0,01314 \\ \underline{c_s} &= 0,01321 \end{aligned}$$

1,5-diamino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,01544 \\ c_2 &= 0,01571 \\ c_3 &= 0,01492 \\ \underline{c_s} &= 0,01535 \end{aligned}$$

1,8-diamino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,02308 \\ c_2 &= 0,02222 \\ c_3 &= 0,02330 \\ \underline{c_s} &= 0,02286 \end{aligned}$$

1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,005484 \\ c_2 &= 0,005414 \\ c_3 &= 0,005364 \\ \underline{c_s} &= 0,005417 \end{aligned}$$

2. *Les oxy-anthraquinones¹⁾.*

Alizarine:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,000993 \\ c_2 &= 0,000974 \\ c_3 &= 0,000969 \\ \underline{c_s} &= 0,000978 \end{aligned}$$

Purpurine:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,001899 \\ c_2 &= 0,001927 \\ c_3 &= 0,001904 \\ \underline{c_s} &= 0,001910 \end{aligned}$$

3. *Les oxy-amino-anthraquinones.*

1-oxy-4-amino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,02051 \\ c_2 &= 0,01778 \\ c_3 &= 0,01823 \\ \underline{c_s} &= 0,01884 \end{aligned}$$

diamino-anthrarufine:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,005334 \\ c_2 &= 0,005854 \\ c_3 &= 0,005581 \\ \underline{c_s} &= 0,005589 \end{aligned}$$

4. *Les méthylamino- et amino-méthyl-anthraquinone.*

1-méthylamino-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,01429 \\ c_2 &= 0,01290 \\ c_3 &= 0,01338 \\ \underline{c_s} &= 0,01352 \end{aligned}$$

1-amino-2-méthyl-anthraquinone:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,01482 \\ c_2 &= 0,01818 \\ c_3 &= 0,01739 \\ \underline{c_s} &= 0,01679 \end{aligned}$$

¹⁾ Les oxy-anthraquinones ne résistent pas au savonnage et il est impossible par ce moyen de séparer le colorant précipité du colorant dissous par la fibre. C'est ce qu'indique la faible valeur trouvée pour le colorant dissous.

5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

1-amino-4-anilido-anthraquinone:

$$c_1 = 0,007292$$

$$c_2 = 0,007000$$

$$c_3 = 0,007216$$

$$c_s = 0,007169$$

1,4-di-p-toluido-2-méthyl-anthraquinone:

$$c_1 = 0,00105$$

$$c_2 = 0,00121$$

$$c_3 = 0,00116$$

$$c_s = 0,00114$$

Pour la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone et 1,4-di-p-toluido-anthraquinone, la fibre après savonnage est complètement incolore et le dosage colorimétrique est donc impossible.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1. Sur le coefficient de partage:

Le coefficient de partage étant en définitive le rapport des solubilités du corps dissous dans deux dissolvants¹⁾ il nous parût nécessaire de comparer les deux solubilités obtenues dans l'alcool éthylique et dans la soie avec le coefficient de partage trouvé. Nous donnons dans le tableau ci-après les valeurs pour K_o observé et K_c calculé:

s_a = solubilité dans 100 gr. d'alcool (en partant de la solubilité déterminée volumétriquement et en tenant compte du degré de densité de l'alcool absolu employé dans nos dosages: $d = 0,789$).

s_s = solubilité dans 1 gr. de soie.

K_o = coefficient de partage observé.

K_c = coefficient de partage calculé en se souvenant que dans notre cas le coefficient a été trouvé en divisant la quantité de colorant absorbé par gramme de soie (correspondant à la solubilité dans 1 gr. de soie) par la concentration finale en gr./100 cm³ (correspondant à la solubilité du colorant dans 100 cm³ d'alcool).

Colorants	s_a	s_s	K_o	K_c
1-amino-	0,445	0,008446	0,0179	0,0189
1,4-diamino-	0,702	0,013210	0,0280	0,0188
1,5-diamino-	0,868	0,01535	0,0664	0,0177
1,8-diamino-	0,866	0,02286	0,0573	0,0264
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone	0,233	0,005417	0,0877	0,0238
Alizarine ²⁾	0,469	0,000978	0,0180	0,00208
Purpurine	0,458	0,001910	0,0220	0,00417
1-oxy-4-amino-	0,652	0,01884	0,0159	0,0289
Diamino-anthruruf.	0,134	0,005589	0,0427	0,0417
1-méthylamino-	1,901	0,01352	0,0238	0,00711
1-amino-2-méthyl-	0,739	0,01679	0,0267	0,0227
1-amino-4-anilido-	0,833	0,007169	0,0251	0,00860
1-amino-4-toluido-	0,059	— ³⁾	0,0266	—
1,4-di-toluido-	0,043	— ³⁾	0,0156	—
1,4-di-toluido-2-méthyl-	0,285	0,00114	0,0266	0,00400

¹⁾ Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. I p. 811; Jakowkin, Ж 30, 555—558 (1898). C. 1899, I. 87.

²⁾ Voir la note de la p. 831 sur le comportement des oxy-anthraquinones et l'explication de leur faible solubilité dans la soie.

³⁾ La solubilité dans la soie est trop faible pour être calculée.

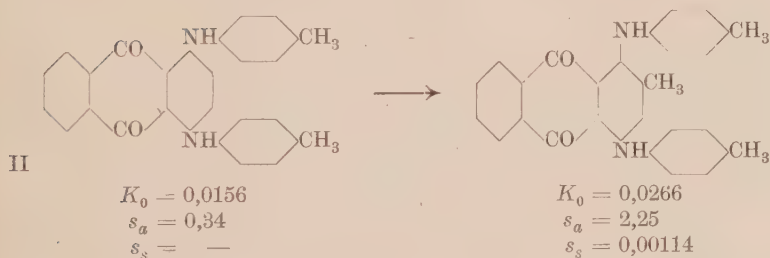
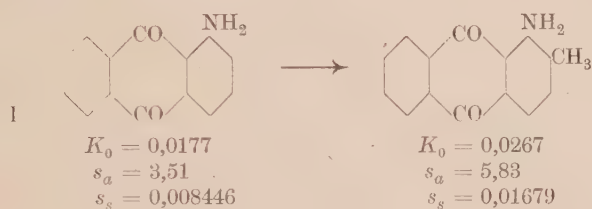
Ce tableau comparatif montre des irrégularités de K_c par rapport à K_0 . K_c a excepté dans deux cas, une valeur moindre que celle observée: déficit de la soie quant à la quantité de colorant extrait de la solution alcoolique. L'examen seul du coefficient de partage ne nous donne donc aucun point d'appui pour juger du pouvoir tinctorial des colorants.

2. Sur la solubilité dans l'alcool et la soie.

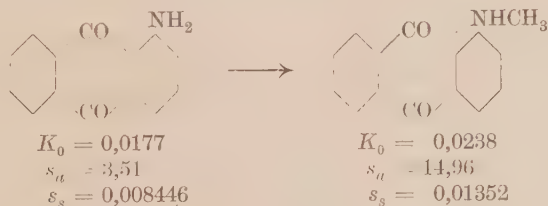
(Influence du groupe.)

En examinant les colorants étudiés il est possible de discuter l'action de certains groupements dans la molécule et l'influence sur la teinture selon la configuration moléculaire.

Le groupe $-\text{CH}_3$ en ortho (par rapport à $-\text{NH}_2$) augmente la solubilité et le coefficient de partage: l'affinité du colorant pour la fibre est augmentée:

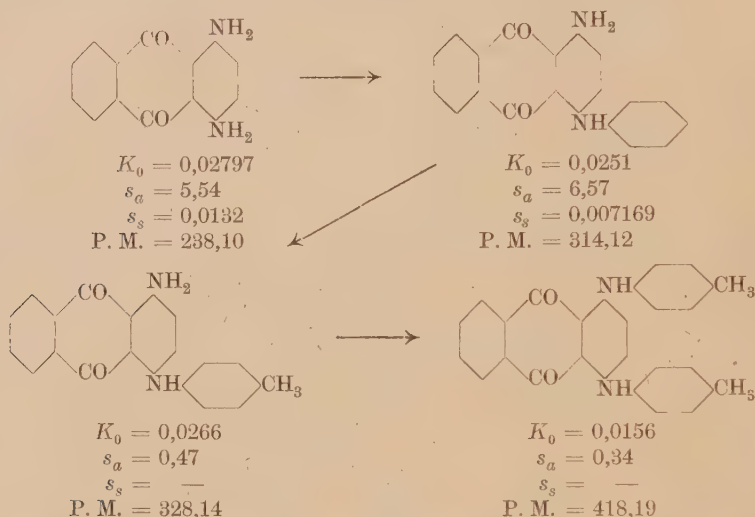


De même le groupe $-\text{CH}_3$ introduit dans le groupe $-\text{NH}_2$ augmente la solubilité et joue un rôle favorable:



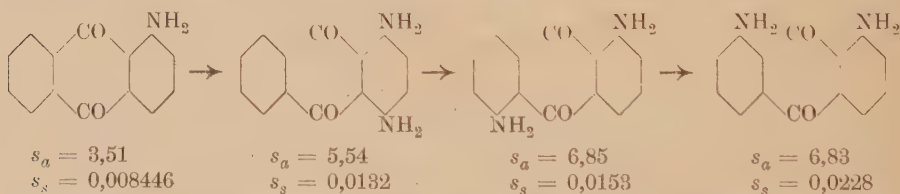
L'introduction du groupe phényle ou méthylphényle provoque au contraire une diminution dans la solubilité, fait que peut expliquer la stéréochimie, l'augmentation du diamètre moléculaire venant contre-carrer l'influence solubilisatrice du dissolvant alcool ou soie. Spécialement

pour le cas du dissolvant solide soie, plus compacte et moins propice aux échanges moléculaires, cette „passivité“ se fait remarquer et trouve une expression subjective dans la diminution visible de la grandeur du coefficient de partage K_c par rapport à K_0 (voir dans le tableau ci-dessus le groupe des anilido- et toluido-anthraquinones).

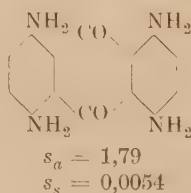


La série des dérivés aminés et hydroxylés nous donne quelques indications intéressantes.

Groupe $-NH_2$: nous remarquons une augmentation successive de la solubilité allant de pair avec le chiffre d'ordre de la position occupée. La position péri 1,8 est donc la plus favorable pour la solubilité dans la soie à l'acétate de cellulose.



En augmentant le nombre des substituants, nous diminuons la solubilité, diminution que l'on peut chercher dans la disparition des valences résiduelles:



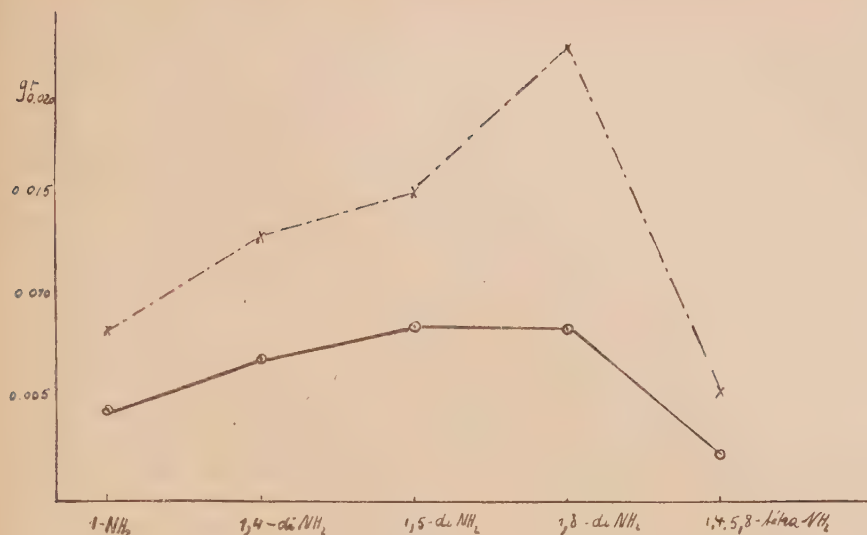


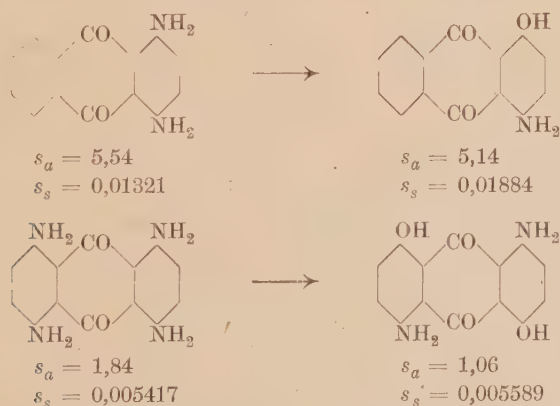
Fig. 2.

x -- solubilité dans la soie (1 gr.)

o -- „ „ dans l'alcool (1 gr.)

Solubilité comparative des amino-anthraquinones

Le groupe —OH substitué a pour effet une légère diminution de solubilité dans l'alcool comparativement au groupe —NH₂, parce que —OH sature avec plus de force les valences résiduelles du carbone du noyau. Dans la soie nous notons au contraire une légère augmentation de solubilité:



Les oxy-anthraquinones (Alizarine, purpurine) suivent également la règle ci-dessus; toutefois la solubilité dans la soie ne nous donne qu'une valeur toute relative pour la raison déjà indiquée.

RÉSUMÉ.

1. Nous avons déterminé la solubilité de dérivés anthraquinoniques dans l'alcool éthylique absolu.

2. En employant les solutions alcooliques pour teindre la soie à l'acétate de cellulose, nous avons prouvé que le coefficient de partage est une constante et que nous avons à faire à un phénomène de solubilité.

3. La constance du coefficient de partage nous montre en outre l'analogie de la formation moléculaire de la solution dans les deux dissolvants en question.

4. La teinture avec des suspensions aqueuses des colorants nous a prouvé que dans notre cas il y a d'abord précipitation superficielle sur la fibre et ensuite seulement solubilisation par cette dernière.

5. La solubilité dans la soie à l'acétate a été déterminée après élimination de la cause d'erreur que nous donne la précipitation superficielle. Il existe une analogie entre la solubilité dans la soie et dans l'alcool.

6. L'étude comparative des différentes solubilités nous donne des données intéressantes sur l'influence des groupes —NH_2 , —OH , —CH_3 , anilido-, toluido- en rapport avec des considérations stéréochimiques.

7. Nous appuyant sur les faits d'analogie que nous avons trouvés pour les dissolvants alcool éthylique et soie à l'acétate, nous pouvons conclure que la solubilité dans l'alcool éthylique nous donne un point de comparaison pour déterminer le pouvoir tinctorial dans la soie à l'acétate.

8. C'est seulement en expliquant le phénomène de teinture de la soie à l'acétate de cellulose comme une solution solide et en y appliquant toutes les propriétés des solutions que nous a données la chimie physique classique (l'influence sur la solubilité par l'addition d'autres solvants aux bains de teintures peut fournir des résultats applicables dans l'industrie) on arrive à expliquer ce phénomène d'une manière satisfaisante.

Je me permets d'exprimer à Mr. le Prof. *A.-L. Bernoulli* ma profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il me donna pour mener à bonne fin le présent travail.

Je me permets de remercier bien sincèrement également Mr. le Dr. *V. Kartaschoff* pour l'amabilité qu'il montra à nous fournir les renseignements dans ce domaine où il a déjà fait preuve de grande compétence.

VITA

Je, Georges Farine, originaire de Courroux (Jura bernois), suis né à Courroux le 8 décembre 1902, fils de feu Ariste Farine, fabricant, et de Anna, née Rohrer. Après avoir suivi pendant 4 ans l'école primaire de mon village natal, j'entrai en 1913 au progymnase de Delémont. Je poursuivis en printemps 1918 mes études à la section littéraire du Gymnase cantonal de Porrentruy, où j'obtins en juillet 1921 mon diplôme cantonal de maturité. Après 2 ans passé dans le commerce de mon père, je m'inscrivis en octobre 1923 à la faculté des sciences naturelles de l'Université de Bâle pour l'étude de la chimie. En novembre 1925, j'ai passé mon examen de chimie inorganique et de chimie physique et en mars 1927 l'examen de chimie organique.

Le présent travail a été commencé en mars 1927, sous la surveillance de Mr. le Prof. A.-L. Bernoulli à l'institut de chimie physique et terminé en mai 1928.

Pendant mes études, j'ai suivi les cours de Messieurs les Professeurs Bernoulli, Fichter, Rupe, Hagenbach, Ruggli, Senn, Spiess, Casparis, Michels, Landmann, Bauer, Salin, Zehnder et privats-docents Bürki, Buchner, Altwegg. J'ai travaillé dans les laboratoires de MM. les Professeurs Bernoulli, Fichter, Rupe, Hagenbach, Ruggli et aux séminaires de MM. les Professeurs Michels et Bauer.
